

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011926613

WPI Acc No: 1998-343523/ 199830

**Precoat type adhesive composition for screw members - comprises
suspension obtained by mixing polymerisation accelerator, compound
bearing polymerisable double bond, acidic substance and binder**

Patent Assignee: THREE BOND CO LTDA (TOKT); THREE BOND CO LTD (TOKT
);

TOKYO THREE BOND CO LTD (TOKT)

Inventor: MATSUO S; SATOSHI M

Number of Countries: 031 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10130587	A	19980519	JP 96322064	A	19961028	199830 B
EP 952198	A1	19991027	EP 98107157	A	19980420	199950 N
SG 69294	A1	19991221	SG 98835	A	19980416	200006 N
CN 1233638	A	19991103	CN 98107371	A	19980427	200011 N
US 6025074	A	20000215	US 9864104	A	19980422	200016 N
BR 9801463	A	20000118	BR 981463	A	19980427	200021 N
KR 99081150	A	19991115	KR 9814938	A	19980427	200054 N
JP 3412430	B2	20030603	JP 96322064	A	19961028	200343

Priority Applications (No Type Date): JP 96322064 A 19961028; EP 98107157 A
19980420; SG 98835 A 19980416; CN 98107371 A 19980427; US 9864104 A
19980422; BR 981463 A 19980427; KR 9814938 A 19980427

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 10130587	A	9	C09J-004/06		
-------------	---	---	-------------	--	--

EP 952198	A1 E	C09J-004/06			
-----------	------	-------------	--	--	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

SG 69294	A1	C09J-004/06			
----------	----	-------------	--	--	--

CN 1233638	A	C09J-133/08			
------------	---	-------------	--	--	--

US 6025074	A	C09J-004/06			
------------	---	-------------	--	--	--

BR 9801463	A	C09J-133/00			
------------	---	-------------	--	--	--

KR 99081150	A	C09J-133/08			
-------------	---	-------------	--	--	--

JP 3412430	B2	9 C09J-004/06	Previous Publ. patent JP 10130587		
------------	----	---------------	-----------------------------------	--	--

Abstract (Basic): JP 10130587 A

A precoat type adhesive compsn. for screw members contains:

(A) a suspension obtd. by mixing:

(1) polymerisation accelerator(s),

(2) cpd(s). bearing polymerisable double bond(s) in the mol.

terminal or branch,

(3) acidic substance(s) showing acidity after being dissolved into water, and

(4) an aq. binder with emulsification ability made water-insoluble with acidic substance; and

(B) a microcapsule contg. polymerisation initiator(s).

Also claimed is a mfg. method for the precoat type adhesive compsns.

USE - Used for imparting thread-locking function and adhesion to helicoidal surfaces of screw members such as screws, bolts and nuts.

ADVANTAGE - The precoat type adhesive compsns. have high storage stability, a high concn., a low viscosity and high adhesion strength, sealing properties, workability esp. for dipping and mass productivity and can give solid coats with stability.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A81; G03; Q61

International Patent Class (Main): C09J-004/06; C09J-133/00; C09J-133/08

International Patent Class (Additional): C08F-222/10; C08F-290/14;

C08F-299/02; C08G-004/00; C09J-004/00; C09J-005/00; C09J-133/06;

C09J-133/10; F16B-039/22

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-130587

(43)公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号
C 0 9 J 4/06
133/06
F 1 6 B 39/22
// C 0 8 F 299/02

F I
C 0 9 J 4/06
133/06
F 1 6 B 39/22 B
C 0 8 F 299/02

審査請求 未請求 請求項の数15 書面 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平8-322064
(22)出願日 平成8年(1996)10月28日

(71)出願人 000132404
株式会社スリーボンド
東京都八王子市狭間町1456番地
(72)発明者 松尾 智志
東京都八王子市狭間町1456番地 株式会社
スリーボンド内

(54)【発明の名称】 ねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】 プレコート型接着剤組成物の接着力、密封性を保持したまま、ボルトなどに塗布する前の液状体での保存安定性が高く、また被着体に塗布する際の作業性がよく、さらに、塗布後に見掛け固形状の被覆層を形成した後でも反応性物質の安定性がよいプレコート型接着剤組成物を提供することを目的とする。

【構成】 (A) 1) 1種以上の重合促進剤、2) 分子の末端または側鎖に、少なくとも1つ以上の重合性二重結合を有する化合物の1種以上、3) 水に溶解後酸性を示す酸性物質、4) 乳化能があり且つ、前期A) - 3) の酸性物質とのイオン交換により水不溶化する水性バインダー、これら1) ~ 4) を混合攪拌して生成させて得られるサスペンション溶液。(B) 重合開始剤を内包するマイクロカプセル。前記(A) 及び(B) を含むねじ部材の緩み止め用接着剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)及び(B)を含むねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

(A) 1) 1種以上の重合促進剤、
2) 分子の末端または側鎖に、少なくとも1つ以上の重合性二重結合を有する化合物の1種以上、
3) 水に溶解後酸性を示す酸性物質の1種以上、
4) 乳化能があり且つ、前記(A)の3)の酸性物質により水不溶化する水性バインダー、
上記1)～4)を混合することによって得られるサスペンション溶液。

(B) 1種以上の重合開始剤を内包するマイクロカプセル。

【請求項2】 前記(A)の2)の化合物が、水に対し重量比で10%以下の溶解性を有する請求項1記載のねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

【請求項3】 前記(A)の2)の水に対し重量比が10%以下の溶解性を有する化合物が、ビスフェノールA型の(メタ)アクリレートである請求項2記載のねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

【請求項4】 前記(A)の3)の水に溶解後酸性を示す酸性物質が、(メタ)アクリレートアシッドフォスフェートである請求項1記載のねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

【請求項5】 前記(A)の3)の水に溶解後酸性を示す酸性物質が、下記の(a)～(c)から1種以上選択される請求項1記載のねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

(a) 分子の末端にカルボキシル基を持ち、かつ、分子内に重合性二重結合を有する脂肪族カルボン酸、

(b) 分子の末端にカルボキシル基を持ち、かつ、分子内に重合性二重結合を有する芳香族カルボン酸

(c) カルボキシル基含有(メタ)アクリレート

【請求項6】 前記(A)の4)の水性バインダーが、アルカリ塩化により水溶化されたバインダーである請求項1記載のねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

【請求項7】 前記(A)の4)の水性バインダーが、ポリアクリル酸エステルナトリウム樹脂、またはアルギン酸ナトリウム樹脂である請求項6記載のねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

【請求項8】 前記(A)の1)の重合促進剤が三級アミンである請求項1記載のねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

【請求項9】 前記(A)の1)の重合促進剤がジメチルパラトルイジン変成物質である請求項1記載のねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

【請求項10】 前記(B)の重合開始剤を内包するマイクロカプセルの壁膜が耐水性を有するメラミン系樹脂である請求項1記載のねじ部材などに用いられるプレコ

ート型接着剤組成物。

【請求項11】 前記(B)のマイクロカプセルに内包された重合開始剤が固形のジアシルパーオキサイドである請求項1記載のねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

【請求項12】 前記(A)のサスペンション溶液が粘度50～500cPでかつ、不揮発分40～60wt%である請求項1記載のねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

【請求項13】 下記(A)及び(B)を含むねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物。

(A) 1) 1種以上の重合促進剤、
2) 分子の末端または側鎖に、少なくとも1つ以上の重合性二重結合を有する化合物の1種以上、
3) 水に溶解後酸性を示す酸性物質の1種以上、
4) 乳化能があり且つ、前記(A)の3)の酸性物質により水不溶化する水性バインダー、
5) コロイダルシリカ溶液
上記1)～5)を混合することによって得られるサスペンション溶液。

(B) 1種以上の重合開始剤を内包するマイクロカプセル。

【請求項14】 (イ) 1) 1種以上の重合促進剤、

2) 分子の末端または側鎖に、少なくとも1つ以上の重合性二重結合を有する化合物の1種以上、

3) 水に溶解後酸性を示す酸性物質の1種以上、

前記1)～3)を含む混合物を製造する工程、

(ロ) 4) 乳化能がありかつ、前記(A)の3)の酸性物質により水に不溶化する水性バインダーに、前記(イ)で製造した混合物を混合攪拌して乳化させ、乳化粒子表面に水不溶化膜を生成させたサスペンション溶液を製造する工程、

(ハ) 次に、1種以上の重合開始剤を内包するマイクロカプセルと、前記サスペンション溶液とを混合して組成物を得る工程。

上記(イ)～(ハ)工程により得られるねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物の製造方法。

【請求項15】 (イ) 1) 1種以上の重合促進剤、

2) 分子の末端または側鎖に、少なくとも1つ以上の重合性二重結合を有する化合物の1種以上、

3) 水に溶解後酸性を示す酸性物質の1種以上、

前記1)～3)を含む混合物を製造する工程、

(ロ) 次いで、4) 乳化能がありかつ、前記(A)の3)の酸性物質とのイオン交換により水に不溶化する水性バインダーに、前記(イ)で製造した混合物を混合攪拌して乳化させ、乳化粒子表面に水不溶化膜を生成させたサスペンション溶液を製造する工程、

(ハ) (ロ)により製造されたサスペンション溶液

に、さらに5)コロイダルシリカ溶液を添加して前記水不溶化膜の表面をコロイダルシリカで被覆する工程。

(二) 次に、(B)1種以上の重合開始剤を内包するマイクロカプセルと、前記(ハ)で得られたサスペンション溶液とを混合して組成物を得る工程。

上記(イ)～(二)工程により得られるねじ部材などに用いられるプレコート型接着剤組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、ネジ、ボルト、ナット等のねじ部材の螺合面に接着剤層を形成して、緩み止め機能や密着性の付与を図るためのプレコート型接着剤組成物に関する。詳しくは、ネジ、ボルト、ナット等のねじ部材の螺合面に接着剤層を形成する際に、被着体の表面に液状物として塗布され、その後、接着機能を持った見掛け固形状の皮膜を形成する液状接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から公知の、ネジ、ボルト、ナット等の螺着部材の螺合面(ねじ山)などに塗布する緩み止め用のプレコート型接着剤としては、溶媒として有機溶剤または水を使用し、反応性接着剤を内包したマイクロカプセルとバインダー樹脂からなる組成物が、特公昭52-46339号、特開平2-308876号、特開昭53-11883号等により知られている。また、特開昭57-192476号には緩み止め用接着剤として重合性モノマー、重合開始剤を内包したマイクロカプセル、重合促進剤、及びエチレンマレイン酸無水物の水性バインダーからなる接着剤組成物が開示されている。また、特開平7-331187号には、緩み止め用接着剤として重合性モノマー、重合開始剤を内包した耐水性を有するマイクロカプセル、重合促進剤及び水溶性ポリアセタール樹脂水性バインダーからなる接着剤組成物が開示されている。

【0003】これらの従来技術に示されるプレコート型接着剤組成物は、一般に液体状であるため、これをボルトなどの螺合面に接着剤層を形成するには、次のような工程を必要とする。

(1) 液状のプレコート型接着剤組成物をボルトなどの被着体の表面に塗布する工程。

(2) 塗布されたプレコート型接着剤組成物を乾燥し、見掛け固形状の皮膜を形成する工程。

そして、前記(1)の工程における塗布方法としては、例えば、液状のプレコート型接着剤組成物を被着体にスプレーして塗布する方法や、液中に被着体を浸漬して塗布する方法、実公平2-43504号、実公昭63-4532号公報に記載されるような塗布装置を用いて塗布する方法が利用されている。また、前記(2)の工程については、常温に放置して自然乾燥させたり、重合性の接着剤を反応させない程度に加熱して乾燥を促進させた

りしていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来から知られているマイクロカプセル型接着剤のうち、反応性主剤と反応性開始剤(硬化剤)をそれぞれまたは一方をマイクロカプセル化したタイプは、特開平7-331187号に指摘されるように接着剤液状物として保存安定性に優れているものの、マイクロカプセルを多量に使用するためコストが高くなるという問題がある。また、使用できるマイクロカプセルの使用量、すなわち反応性主剤の使用量が制限されるため、接着力そのものが不十分であったりした。

【0005】また、水溶性のバインダーを使用したもののうち、この水性バインダーが容易に水溶性を示すものを使用すると、ボルトなどに塗布した後の乾燥工程に時間が掛かり生産性が悪くなるなどの欠点がある。また、これを改良するため、前記特開平5-140514号に開示されるように適度の水溶性を示す水性バインダーを選定することによって、プレコート型接着剤組成物を乳化(エマルジョン化)させて被着体に塗布することで前記の乾燥性を改善している。しかし、このプレコート型接着剤組成物は液状体での粘度が高いため、この組成物中にボルトなどの被着体を浸漬して塗布する場合には、被着体への組成物の付着量をコントロールすることが困難であるという欠点がある。このため、希釈剤などで粘度調整をすると、本来の目的である接着力の低下を招くなどの問題を生じていた。また、このプレコート型接着剤組成物の乳化液は、固形状の表面皮膜が形成されるのは早いですが、表面乾燥に伴い内部に水分が残りますやすく乾燥に長時間を要したり、また、乾燥に伴う被膜の収縮により被膜内部に空洞が生じたり、被膜の外観が悪いといった不具合があった。

【0006】さらに、前記特開昭57-192476号には、緩み止め用接着剤として重合性モノマー、重合開始剤を内包したマイクロカプセル、重合促進剤及びエチレンマレイン酸無水物の水性バインダーからなる接着剤組成物が記載されているが、この組成物も前述と同様エマルジョン状態の液状物を形成するため、固体状となった表面皮膜の内部に水分が残りますやすいといった問題があったり、また、エマルジョン状態の液状組成物そのものの保存安定性や、塗布後の乾燥塗膜中の反応性物質が変質して接着力が低下するという不具合を生じる場合があった。

【0007】そこで、上述した課題、すなわちプレコート型接着剤組成物の性能、つまり、接着力、密封性を保持したまま、ボルトなどに塗布する前の液状体での保存安定性がよく、また、この組成物をボルトなどの被着体に塗布する際の作業性がよく、さらに、塗布後に見掛け固形状の被覆層を形成した後でも反応性物質の安定性がよいプレコート型接着剤組成物を提供することを目的と

する。

【0008】また、本発明は、プレコート型接着剤組成物をボルトなどの被着体に塗布した際の接着剤としての有効成分（固形物として）をなるべく多くし、しかも高粘度とならず、特に浸漬法による被着体への塗布が容易に行えて量産性のよい標記組成物を得ることを目的とする。

【0009】

【問題点を解決するための手段】上記の課題を解決するため、プレコート型接着剤組成物として、

(A) 1) 1種以上の重合促進剤、

2) 分子の末端または側鎖に、少なくとも1つ以上の重合性二重結合を有する化合物の1種以上、

3) 水に溶解後酸性を示す酸性物質の1種以上、

4) 乳化能があり且つ、前記(A)の3)の酸性物質により水不溶化する水性バインダー、

上記1)～4)を混合することによって得られるサスペンション溶液。

(B) 重合開始剤を内包するマイクロカプセル。の

(A) 及び(B)を含むねじ部材の緩み止め用接着剤組成物を提案するものである。即ち、この発明では、

(A)の1)重合促進剤と(A)の2)重合性二重結合を有する化合物、及び(A)の3)水に溶解後酸性を示す酸性物質を予め混合し、次いで(A)の4)水性バインダーに乳化させながらサスペンション溶液を製造した後、さらに(B)の重合開始剤を内包するマイクロカプセルを添加して分散させ、均一サスペンション溶液とすることにある。このようなサスペンション化により、エマルジョン時よりも不揮発分を保ちつつ粘度を低く抑えることができ、被着体への組成物の付着量をコントロールできる。

【0010】この発明で使用する(A)の1)重合促進剤としては、アミン類、スルフィミド類等従来公知のものが使用できるが、これらに限定されるものではない。具体的には、N,Nジメチルパラトルイジンのような第3級アミン類や3-オキソ-2,3-ジヒドロベンズイソチアゾール-1,1-ジオキサイド乃ようなスルフィミド類などが挙げられるが、特に好ましいのは、N,Nジメチルパラトルイジンや、誘導体であるN,Nジエチルヒドロキシパラトルイジンや、N,Nジメチルヒドロキシパラトルイジンが適当である。また、フェロセン化合物も有効である。

【0011】この発明に用いられる(A)の2)の分子の末端または側鎖に少なくとも1つ以上の重合性二重結合を有する化合物とは、例えば、分子の末端または側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する化合物を代表に、従来より公知の化合物が使用できる。また、これらの化合物のうち好ましくは、水に対し重量比で10%以下の溶解性を示すものが適当である。これらの化合物の具体例としては、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、エポキシ化ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、1,3ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、及びジイソシアネートとグリコール及びヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの反応により得られるポリウレタン多官能(メタ)アクリレート等の化合物があるが、好ましくはビスフェノールA型の(メタ)アクリレートが適当である。

【0012】次に、(A)の3)水に溶解後酸性を示す酸性物質としては、亜リン酸エステル類や、リン酸エステルとして多くのものがあるが、分子の末端又は側鎖に反応性二重結合を有する(メタ)アクリレートアシッドフォスフェート(共栄社油脂化学社製：ライトエステルPA(メタ又はアクリレート)、日本化薬社性：カヤマーPM-1、カヤマーPM-2、カヤマーPM-21 城北化学社製：JPA-514)や末端にカルボキシル基を持ち、かつ、分子内に二重結合を有する脂肪酸カルボン酸、又は芳香族カルボン酸及びそれらの無水物又は、カルボキシル基含有(メタ)アクリレート(共栄社油脂化学社製：HOA-MS(2-アクリロイルオキシエチルコハク酸)、HOA-MPL(2-アクリロイルオキシエチルフタル酸)、HOA-MPE(2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸)、HO-MS(2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸)、HO-MPL(2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸)、東亜合成化学工業社製：アロニックスM5400、アロニックスM5500 新中村化学社製NKエステルA-SA(β -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート)、SA(β -メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート)、無水マレイン酸、マレイン酸が好ましく使用できる。

【0013】また、分子内に二重結合を有する物質を使用する場合は、(A)の2)の重合性モノマーのすべてもしくは、適当量を代替しても差し支えないが、分子内に二重結合を有していない場合は、本発明の意図するネジ、ボルト等の裸子部材の接着硬化が不可能であることから、(A)の4)水不溶性バインダーの水不溶化現象を起こしサスペンションを生成するに必要な程度に添加する必要がある。尚、一般的な前記(A)の3)水に溶解後酸性を示す酸性物質の添加量は、(A)の4)水不溶性バインダーを水に不溶化する程度に任意に添加すればよく特に限定されない。また、この酸性物質の添加量をコントロールすることにより、サスペンション生成の程度を制御して生成されるサスペンション液の粘度を自由に調整することができる。このプレコート型接着剤組成物はボルトなどの被着体を浸漬して塗布する場合に、被着体への組成物の付着量をコントロールするため

に希釈剤などで粘度調整が可能であるが、希釈のしすぎにより本来の目的である接着力の低下を招くなどの問題を生じるので、不揮発分を高く保つ必要がある。この目安として好ましくはサスペンション溶液が粘度50～500cPでかつ、不揮発分40～60wt%を保つ必要がある。

【0014】この発明に使用できる前記酸性物質と接触して水不溶化被膜を生成する(A)の4)水性バインダーとしては、例えばアルギン酸アルカリ金属又はアンモニウム塩、ペクチン酸アルカリ金属又はアンモニウム塩、ポリアクリル酸アルカリ金属又はアンモニウム塩、ポリアクリル酸エステルアルカリ金属又はアンモニウム塩、カルボキシメチル(又はエチル)セルロースアルカリ金属又はアンモニウム塩、珪酸アルカリ金属塩等が挙げられるが、これに限定されない。本発明では、これらさまざまな水性バインダーが使用できるが、被塗物に対して高い密着性を発現できサスペンションの生成が容易なポリアクリル酸エステルナトリウム樹脂、アルギン酸ナトリウム樹脂が特に有用である。

【0015】また、この水性バインダーは、カルシウム、マグネシウム、鉄、銅等の金属イオンによっても水不溶化被膜を生成するが、本発明においては、(A)の3)成分に溶解しうるのであれば使用できる。これらの例としては乳酸カルシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、炭酸カリウム、リン酸カリウム、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化銅等がある。

【0016】また、水不溶化現象が顕著に起こる場合は、サスペンション生成時に凝集が起きやすくなるので、水不溶化を緩慢にさせる目的及び、密着性を特定の金属に発現するために、前記(A)の4)とは異なる適当な水性バインダーを併せて使用できる。具体的には、例えばポリビニルアルコールや水溶性ポリアセタール樹脂等がある。

【0017】次に、この発明に用いられる(B)重合開始剤を内包するマイクロカプセルの内、重合開始剤としては、例えばパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、パーエステル及びパーアミド類が使用でき、好ましくはパーオキサイド類、さらに好ましくはジアシルパーオキサイドである。また、マイクロカプセルの壁膜を形成する壁材は、アルデヒド樹脂又は尿素樹脂が用いられ、アルデヒド樹脂としては尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられ、また、尿素樹脂としては、ポリウレア、ポリウレタン樹脂等が挙げられるが、特に好ましいのはメラミン樹脂である。さらに、これらマイクロカプセルの粒径としては、使用する被着体の形状や大きさによって適宜選定して使用する。例えば、ボルトやナットに使用の場合は、ボルトのねじ山の大きさに合わせて数 μm ～300 μm 程度まで使用できる。また、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイドのように、常態で固体粉末である

過酸化物を使用すると、球形のマイクロカプセルを得ることはできないが、粉末表面に沿って皮膜が生成したマイクロカプセルを得ることができる。ベンゾイルパーオキサイド粉末自体が水に難溶性であることから、これを使用すると接着剤組成物の保存性を飛躍的にのばすことが可能である。

【0018】次に、本発明のプレコート型接着剤組成物の製造方法について説明する。(A)の1)、(A)の2)及び(A)の3)は、予め混合されて、次いで(A)の4)の水性バインダーと混合される。この時、前記(A)の1)乃至(A)の3)は、一時的に(A)の4)の水性バインダーによりエマルジョン乳化される。次に、乳化したエマルジョン粒子の内部の(A)の3)の水溶性の酸性物質が徐々に粒子界面より水に溶け出す際に起こる、粒子界面での急激なPH変化とイオン交換により(A)の4)水性バインダーがエマルジョン粒子表面で水に不溶化して被膜として生成する。このようにして、エマルジョン粒子表面に被膜が生成したことによりエマルジョン粒子は見かけ固体状態となり、サスペンション溶液が形成されることになる。尚、ここでのエマルジョンとは液媒体に液媒体が分散乳化した(液-液)の分散形態を言い、サスペンションとは、液媒体に固体が分散した(液-固)の分散形態を言う。

【0019】次に、(A)の2)の重合性二重結合を有する化合物の添加量に対する(B)の重合開始剤を内包するマイクロカプセルの添加量、及び(A)の1)重合促進剤の添加量は、(A)の2)の重合性二重結合を有する化合物を重合硬化するのに十分な量であればよいが、(A)の2)の重合性二重結合を有する化合物の安定性を損なわない程度に、多少過剰に配合することが好ましい。この組成物の配合比の好ましい一例としては、水50重量部に対して(A)の2)の重合性二重結合を有する化合物30～50重量部、(A)の4)の水性バインダー10～30重量部、(B)の重合開始剤を内包するマイクロカプセル1～5重量部、(A)の1)の重合促進剤を0.5～5重量部を水に混合し懸濁液として調整されたものを挙げることができる。

【0020】この発明は、さらに必要に応じて様々な添加剤を併用することができる。例えば充填剤を添加する場合は、上記組成物をボルト等に塗布して使用した際に、ボルトの固着力を向上させる目的で、また(B)の重合開始剤が内包されたマイクロカプセルがボルトの締結時に破壊されやすいように適当に配合され、その配合量は、(A)乃至(B)の全体量100重量部に対して1～10重量部添加することが好ましい。また、充填剤の種類などは特に限定されないが、前記目的を達成させるためには鱗片状、針状などの形状のものが適当であり、また、その粒径は前記組成物をボルト等に塗布する際に不都合を来さないように、例えば100 μm 以下に調整すればよい。

【0021】また、この発明はA)の2)の重合性二重結合を有する化合物に安定性を与えるために、従来よく知られた重合禁止剤やキレート化剤を使用することができる。具体的には、禁止剤としてはヒドロキノン、ベンゾキノン、ナフトキノン、アントラキノン等が上げられ、キレート剤としてはβ-ジケトン、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が上げられる。

【0022】さらに、この発明は他に可塑剤、顔料、染料、希釈剤、消泡剤、防かび剤、防錆剤、PH調整剤及びこの技術分野に於いて従来公知添加剤が、この発明の目的を阻害しない程度に任意に適当な手段を用いて添加することができる。しかし、PH調整剤については、サスペンションの生成及び生成後のサスペンションの安定性に影響を与えやすいので添加量は調整する必要がある。

【0023】またこの発明は、生成したサスペンションの安定性を保つ目的で、コロイダルシリカを使用することが効果的である。これは、サスペンション生成後にコロイダルシリカ溶液を加えることでサスペンション粒子表面にコロイダルシリカが析出するため、一度析出したコロイダルシリカは再分散することなくサスペンション粒子の安定性を高めることができる。

(A)-1)成分	ジメチルパラトルイジン	0.2重量部
(A)-2)成分	ビスフェノールA型エポキシアクリレート (BPE-4 新中村化学社製)	50重量部
(A)-4)成分	アクリル酸ナトリウム水溶性バインダー (コーガムHW-7 昭和高分子製)	10重量部
(B)成分	重合開始剤含有マイクロカプセル (BP070%含有メラミン-ホルムアルデヒド樹脂被膜マイクロカプセル)	3重量部

①: まず、(A)の1)及び2)の混合溶液Xを調整した。

②: ついで、水30重量部に(A)-4)及び水溶性ポリアセタール(KW-10 積水化学社製)10重量部を混合して溶解した水溶液Yを調整した。

③: さらに、水25重量部に(B)成分を添加分散した

(A)-1)成分	2ヒドロキシエチルパラトルイジン	0.2重量部
(A)-2)成分	ビスフェノールA型エポキシアクリレート (BPE-200 新中村化学社製)	50重量部
(A)-4)成分	アクリル酸ナトリウム水溶性バインダー (昭和高分子 HW-7)	10重量部
(B)成分	重合開始剤含有マイクロカプセル (BP070%含有メラミン-ホルムアルデヒド樹脂被膜マイクロカプセル)	3重量部

①: まず、(A)の1)及び2)の混合溶液Xを調整した。

②: ついで、水30重量部に(A)-4)を混合して溶解した水溶液Yを調整した。

③: さらに、水25重量部に(B)成分を添加分散した水溶液Zを調整した。次に、前記混合溶液Xを水溶液Y

(A)-1)成分	2ヒドロキシエチルパラトルイジン	0.2重量部
----------	------------------	--------

【0024】次に、この発明のプレコート型接着剤組成物のボルト等への塗布方法について説明する。上述のようにして調整されたサスペンション液は、自動塗布機や刷毛塗り等により、また、サスペンション液が満たされた容器に被着体を浸漬することにより、ボルト等の螺合部に塗布される。そして、サスペンション液の塗布された被着体は、常温又は加熱炉にてサスペンション液中の水分を蒸発、揮散させることにより、ボルト等の螺合部に見かけ乾燥した皮膜を形成することになる。

【0025】そして、例えば螺合部に見かけ乾燥した皮膜を形成したボルトは、ナット等と締め付け合わされることによって、破壊されたマイクロカプセルから流出した(B)の重合開始剤と、(A)の4)の水性バインダーからしみ出した(A)の2)の重合性二重結合を有する化合物とが、(A)の1)の重合促進剤の助けを借りて速やかに重合硬化して、ボルトとナットは固着されることとなる。

【0026】

【実施例】次に実施例を用いて詳述するが、この発明はこの実施例に何らに限定されるものではない。まず、実施例に先立ち比較例1を、以下に記載する成分割合にてプレコート型接着剤組成物を調整した。

【比較例1~3】

(A)-1)成分	ジメチルパラトルイジン	0.2重量部
(A)-2)成分	ビスフェノールA型エポキシアクリレート (BPE-4 新中村化学社製)	50重量部
(A)-4)成分	アクリル酸ナトリウム水溶性バインダー (コーガムHW-7 昭和高分子製)	10重量部
(B)成分	重合開始剤含有マイクロカプセル (BP070%含有メラミン-ホルムアルデヒド樹脂被膜マイクロカプセル)	3重量部

水溶液Zを調整した。次に、前記混合溶液Xを水溶液Yに混合攪拌して懸濁液(エマルジョン溶液)を製造し、次いでこの懸濁液に、前記水溶液Zを加えて攪拌し、プレコート型接着剤組成物(比較試料1)を得た。

【0027】以下に記載する成分割合にてプレコート型接着剤組成物を調整した。

(A)-1)成分	2ヒドロキシエチルパラトルイジン	0.2重量部
(A)-2)成分	ビスフェノールA型エポキシアクリレート (BPE-200 新中村化学社製)	50重量部
(A)-4)成分	アクリル酸ナトリウム水溶性バインダー (昭和高分子 HW-7)	10重量部
(B)成分	重合開始剤含有マイクロカプセル (BP070%含有メラミン-ホルムアルデヒド樹脂被膜マイクロカプセル)	3重量部

に混合攪拌して懸濁液(エマルジョン溶液)を製造し、次いでこの懸濁液に、前記水溶液Zを加えて攪拌し、プレコート型接着剤組成物(比較試料2)を得た。

【0028】以下に記載する成分割合にてプレコート型接着剤組成物を調整した。

- (A)-2) 成分 ビスフェノールA型エポキシアクリレート 50重量部
(BPE-200 新中村化学社製)
- (A)-4) 成分 アルギン酸ナトリウム水溶性バインダー 10重量部
(20%水溶液)
- (B) 成分 重合開始剤含有マイクロカプセル 3重量部
(BP070%含有メラミン-ホルムアルデヒド樹脂被膜マイクロカプセル)
- その他成分として密着付与剤水性バインダー 10重量部
(ゴーセノールGM-14 日本合成化学工業社製4%水溶液)

- ①. まず、(A)の1)及び2)の混合溶液Xを調整した。
- ②. ついで、水30重量部に(A)の4)と、その他成分を混合して溶解した水溶液Yを調整した。
- ③. さらに、水25重量部に(B)成分を添加分散した水溶液Zを調整した。次に、前記混合溶液Xを水溶液Yに混合攪拌して懸濁液(エマルジョン溶液)を製造し、次いでこの懸濁液に、前記水溶液Zを加えて攪拌し、プレコート型接着剤組成物(比較試料3)を得た。

【0029】このようにして得られた各比較組成物(比較試料1~3)を、亜鉛-クロメートメッキされた鋼ボルト(M10 P1.5 L25)のねじ部にねじ頭から塗布幅2.2~2.4mmの範囲で塗布し、80℃20分にて乾燥させ、プレコートボルト(比較例1~3)を得た。

【0030】

【実施例1~3】以下に記載する成分割合にてプレコート型接着剤組成物を調整した。

- (A)-1) 成分 ジメチルパラトルイジン 0.2重量部
- (A)-2) 成分 ビスフェノールA型エポキシアクリレート 50重量部
(BPE-4 新中村化学社製)
- (A)-3) 成分 (メタ)アクリレートアシッドフォスフェート 3重量部
(JPA-514 城北化学社製)
- (A)-4) 成分 アクリル酸ナトリウム水溶性バインダー 10重量部
(コーガムHW-7 昭和高分子製)
- (B) 成分 重合開始剤含有マイクロカプセル 3重量部
(BP070%含有メラミン-ホルムアルデヒド樹脂被膜マイクロカプセル)

- ①. まず、(A)の1)乃至3)の混合溶液X'を調整した。
- ②. ついで、水30重量部に(A)-4)及び水溶性ポリアセタール(KW-10 積水化学社製)10重量部を混合して溶解した水溶液Yを調整した。
- ③. さらに、水25重量部に(B)成分を添加分散した

水溶液Zを調整した。次に、前記混合溶液X'を水溶液Yに混合攪拌して懸濁液(サスペンション溶液)を製造し、次いでこの懸濁液に、前記水溶液Zを加えて攪拌し、プレコート型接着剤組成物(試料1)を得た。

【0031】以下に記載する成分割合にてプレコート型接着剤組成物を調整した。

- (A)-1) 成分 2ヒドロキシエチルパラトルイジン 0.2重量部
- (A)-2) 成分 ビスフェノールA型エポキシアクリレート 50重量部
(BPE-200 新中村化学社製)
- (A)-3) 成分 無水マレイン酸 1重量部
- (A)-4) 成分 アクリル酸ナトリウム水溶性バインダー 10重量部
(昭和高分子 HW-7)
- (B) 成分 重合開始剤含有マイクロカプセル 3重量部
(BP070%含有メラミン-ホルムアルデヒド樹脂被膜マイクロカプセル)
- コロイダルシリカ(旭電化工業アデライト AT-300) 10重量部

- ①. まず、(A)の1)乃至3)の混合溶液X'を調整した。
- ②. ついで、水30重量部に(A)の4)を混合して溶解した水溶液Yを調整した
- ③. さらに、水25重量部に(B)成分を添加分散した水溶液Zを調整した。次に、前記混合溶液X'を水溶液

Yに徐々に混合攪拌して懸濁液(サスペンション溶液)を製造し、次いでこの懸濁液に、コロイダルシリカ10重量部を加え混合攪拌した後、前記水溶液Zを加えて攪拌し、プレコート型接着剤組成物(試料2)を得た。

【0032】以下に記載する成分割合にてプレコート型接着剤組成物を調整した。

- (A)-1) 成分 2ヒドロキシエチルパラトルイジン 0.2重量部
- (A)-2) 成分 ビスフェノールA型エポキシアクリレート 50重量部
(BPE-200 新中村化学社製)

(B)成分 重合開始剤含有マイクロカプセル 3重量部
(BP070%含有メラミン-ホルムアルデヒド樹脂被膜マイクロカプセル)
コロイダルシリカ(旭電工業アデライト AT-300) 10重量部

【0033】このようにして得られた各試料（試料1～

【表1】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3
不揮発分 (110℃2H)	45%	—	—	45%	—	—
粘度 (BL 60rpm)	6250	3500	2500	358	220	190
粘度 (BL 6rpm)	7600	4800	3000	420	240	210
チクソ比 6rpm粘度/60rpm粘度比	1.22	1.37	1.20	1.17	1.09	1.10
破壊トルク (300kgf・cm粘付 24h硬化) n=5平均	375	390	350	370	380	360

【0037】また、比較試料1及び試料1については、(B)成分混合前の組成物についてSEM写真によりサスペンションの生成、及びレオメーターにより流動特性を確認した。尚、SEM写真によりサスペンションの生成は、比較試料1及び試料1を精製水で50倍に希釈した溶液を瞬間凍結し金蒸着させて、液状態での凍結SEM写真を撮影し、サスペンションの状態を観察した。

【0039】レオメーターによる測定結果：試料1は、BL粘度計の測定域以下のシェアレートでは粘度が増大し垂れにくく、また塗布に最適なシェアレート1/10～100の範囲においては、粘度が低く塗布しやすく浸

漬塗布（デッピング）後は静置粘度が高いため垂れにくくなっていることが確認できた。一方、比較試料1については水で希釈し試料1と同等程度に粘度を調整したのち、レオメーターによる測定を行ったが、シェアレートが低くなっても大きな静置粘度の上昇は見られないことから、垂れやすいことが確認できた。

【0040】さらに、実施例1及び比較例2で作成したボルトについて皮膜の外観を投影機により判断したが、実施例1ではボルトの表面に均一で滑らかな皮膜が十分な厚みを持って形成されているのに対し、比較例1では固形分の少なさによる皮膜の肉やせが発生していて、皮膜の表面にひきつりが発生していた。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、液媒体中に固質を分散させたサスペンション系としたことで、高不揮発分かつ粘度の低下したディッピング塗布に適したプレコート接着剤が得られた。また、サスペンション化により塗膜乾燥時の内部乾燥性が向上し、且つ塗布乾燥後は長期保存可能な緩み止めプレコートされたねじ部材を得られた。

【0042】また、本願のサスペンション化によりエマルジョン時よりも粘度を低く抑えつつ、かつ不揮発分を高くできる。また、その流動特性により、このサスペンション溶液に被着体を浸漬する際は、粘度が低いいため容易に塗布でき、しかも、サスペンション溶液から被着体

を引き上げるときには垂れにくい性質を示し、さらにサスペンションとなっているために表面乾燥が抑えられ内部乾燥性が向上していることから外観を損ねることなくねじの谷形状に沿った被膜が得られる。

【0043】また、使用の際には、(B)の重合開始剤を含むマイクロカプセルが1～5%程度配合され、ボルトに塗布乾燥されるのであるが、ここでもサスペンション形態により垂れにくい特性が得られることにより乾燥後の外観も向上する。さらに、乳化粒子は見掛け固体であり本来は液中に溶解している水性バインダーも乳化粒子の表面に被膜化していることで、乳化粒子を除いた液体には、水性バインダーが溶けておらず、このため乾燥時に水が内部より揮発しやすく、また、表面乾燥しにくい特性を持っていることにより、量産性に優れた乾燥性を持つに至った。さらに、この発明では乾燥後もある程度モノマーまたはオリゴマーが隔離された状態での乾燥皮膜となり、ボルトを被覆した組成物が極めて安定しているため長期の保存が可能となる。

【0044】以上のように、この発明によれば液性状を(A)サスペンション化することにより、高濃度、低粘度化が可能となり、ディッピング塗布性が向上しかつ、乾燥被膜の外観を向上させることが可能である。また、乾燥性が向上し、生産性が向上する。さらに、乳化粒子は、水不溶化膜の形成により重合開始剤を添加した系でも長期保存可能な液性状となった。